

# Y 掺杂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 高 $k$ 栅介质薄膜的制备及性能研究\*

郭得峰<sup>1,2)</sup> 耿伟刚<sup>1)</sup> 兰 伟<sup>1)</sup> 黄春明<sup>1)</sup> 王印月<sup>1)†</sup>

1) 兰州大学物理系, 兰州 730000)

2) 燕山大学物理系, 秦皇岛 066004)

(2005 年 2 月 4 日收到, 2005 年 7 月 5 日收到修改稿)

利用射频反应共溅射方法制备了 Y 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  电介质薄膜, 用掠入射 x 射线衍射检测了薄膜的结构, 用高分辨率扫描电子显微镜 (HRSEM)、原子力显微镜 (AFM) 观察了薄膜断面和表面形貌, 用高频  $C-V$  和变频  $C-V$  及  $J-V$  测量了样品的电学特性. 结果表明, Y 的掺入使电介质薄膜的介电常数  $k$  有了很大提高 (8.14—11.8), 并体现出了较好的介电特性. 分析认为: 与氧具有较大电负性差的 Y 离子的加入, 增大了薄膜中的金属—氧键 ( $M-O$ ) 的强度, 同时 Y 的加入使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结构和原子配位发生了改变, 从而提高了离子极化对薄膜介电常数的贡献. 退火前后的 XRD 谱均显示薄膜为非晶态, HRSEM 断面和 AFM 形貌像显示所制备的薄膜非常平整, 能够满足器件要求.

关键词: 高  $k$  栅介质, 掺杂氧化铝, 射频反应溅射

PACC: 7700, 7755, 7280G

## 1. 引 言

随着集成电路中晶体管特征尺寸的迅速减小, 已经成功使用了几十年的  $\text{SiO}_2$  不再适合作为集成电路基本单元——金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (MOSFET) 的栅介质. 对于 65 nm 技术结, 国际半导体技术发展路线图 (ITRS) 预计需要的等效氧化层厚度  $t_{\text{eq}}$  为 0.6—1.1 nm. 当场效应管栅介质  $\text{SiO}_2$  的厚度减小到纳米量级时, 通过  $\text{SiO}_2$  的漏电流随厚度减小成指数增长, 这样巨大的漏电流不仅严重影响器件性能, 而且最终导致  $\text{SiO}_2$  不能起到绝缘作用; 另外, 极薄的  $\text{SiO}_2$  薄膜对栅渗透的抵抗能力也成为影响器件稳定性的一个重要因素. 使用高介电常数 (高  $k$ ) 材料替代  $\text{SiO}_2$  是目前最有希望解决此问题的途径. 由于高  $k$  材料的使用, 在保持相同电容密度的同时栅介质可以有比较大的物理厚度, 从而避免了出现在超薄  $\text{SiO}_2$  中隧穿导致的漏电流问题<sup>[1,2]</sup>.

为维持半导体产业继续依摩尔定律 (即尺寸缩小定律) 向前发展, 高  $k$  栅介质成为当前的一个研究热点. 在众多的高  $k$  材料中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  因具有优异的

综合性质而备受瞩目, 但由于其  $k$  值不是很大 (约为 9), 故仅可以满足下一、二代 MOSFET 器件的要求, 因而制约了它在半导体产业的长远应用<sup>[2,3]</sup>. 以提高  $k$  值为目的的掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或铝酸盐成为当前栅介质研究的一个主攻方向. Zr, Hf, La 等元素的掺入都能使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $k$  值得到不同程度的提高, 但不足之处是它们都不同程度地减小了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的带隙宽度及与 Si 的能带补偿, 从而破坏了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  优异的整体性质<sup>[3-5]</sup>. Haverty 等<sup>[4]</sup> 利用密度泛函理论预测了过渡金属元素掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的能带结构, 研究显示: Y 的掺入没有改变  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的能带宽度及其与 Si 的能带补偿. Jung 等<sup>[5]</sup> 利用 x 射线光电子能谱和 x 射线吸收谱得到了与 Haverty 的理论预测一致的实验结果. 可见, Y 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是很有前景的高  $k$  栅介质材料, 但关于其介电性质的工作却少见报道.

本文采用射频反应共溅射方法制备了 Y 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  电介质薄膜, 用高分辨率扫描电子显微镜 (HRSEM)、原子力显微镜 (AFM) 观察了薄膜断面和表面形貌, 用高频  $C-V$  和变频  $C-V$  及  $J-V$  测量了样品的电学特性, 重点研究了薄膜的电学性质. 实验表明, Y 的掺入使电介质薄膜的介电常数有了很大提高, 并体现出了较好的电学特性; 薄膜在高温退火

\* 国家自然科学基金 (批准号 50272027) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangyy@lzu.edu.cn.

前后均为非晶结构,是一种很有希望的高  $k$  材料.

## 2. 实 验

Y 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜是利用 JS-450 型射频溅射仪制备的. 溅射靶是纯度优于 99.99% 的金属 Al. Y 金属片切成  $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$  的小片均匀放置在靶面上组成复合靶,掺杂浓度按 Y 片与 Al 靶面积比计算,掺杂浓度控制在 20% 以内. 溅射气体为  $\text{O}_2$  与 Ar 的混合气( $\text{O}_2$  与 Ar 的纯度分别为 99.95% 和 99.97%) 氧分压比  $R = P_{\text{O}_2} / (P_{\text{O}_2} + P_{\text{Ar}}) = 3\%$ , 射频溅射功率为 165 W, 衬底是电阻率为  $7\text{--}11\ \Omega \cdot \text{cm}$  的 p-Si(100), 衬底与靶之间的距离为 50 mm, 衬底温度为室温.

Si 片的清洗方法为:先用丙酮稀释的 HF 酸 ( $V_{\text{HF}}:V_{\text{acet}} = 1:9$ ) 浸泡 15 s, 然后分别用丙酮、酒精超声各清洗 15 min, 烘干后迅速装入真空室.

测量样品采用 MOS 结构,金属栅极是利用掩模板蒸发制作的 Al 电极. 为了形成欧姆接触,电极在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  下退火 0.5 h, 用 In 做了硅片与下电极探针的接触.

用 ASEC-03 型和 HP4192 型阻抗分析仪对样品的电学性质进行测试和分析,使用 HRSEM 观察了薄膜的断面并获得了薄膜的厚度,用 AFM 观察了样品的表面形貌,用掠角入射 x 射线衍射观察了薄膜退火前后的结构. 结合厚度和  $C\text{-}V$  特性得到了薄膜的介电常数.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 不同 Y 含量样品的高频 $C\text{-}V$ 特性

图 1 中高频  $C\text{-}V$  曲线是在较厚的薄膜(36—43 nm) 1 MHz 频率下得到的,各曲线分别对应不同的掺杂浓度. 我们在同一样品上分别对 3 个电极进行多次测量之后取平均,然后得到了这组曲线. 由图 1 可见, $C\text{-}V$  曲线均比较光滑,积累区和反型区均比较明显,属于比较典型的高频  $C\text{-}V$  曲线. 随 Y 浓度的增大,积累区电容变大. 根据 HRSEM 断面测得的厚度,我们可以算出介电常数的大小,并发现其有增大的趋势(从 8.14 增至 11.8),这是我们所期望的. 同时,从图 1 也能看到,随着 Y 含量的增大, $C\text{-}V$  曲线向横轴的负向移动,即平带电压有增大的趋势. 我

们知道,平带电压一般是由于金-半功函数差和氧化层中的电荷所影响的. 对于 Al 和我们所用的低阻 Si, 金-半功函数差大约在  $-0.81\text{ V}$  左右. 氧化层中正电荷的影响可由图 1 看出,它是随 Y 掺杂量的增大而变大的. 我们认为 Al 和 Y 可能具有不同的溅射速率, Y 的溅射速率更大一些. 随着 Y 含量的增多,溅射膜中缺氧明显,即氧空位或金属正离子增多,它们都带正电荷,因此使得  $C\text{-}V$  曲线负向偏移更多.

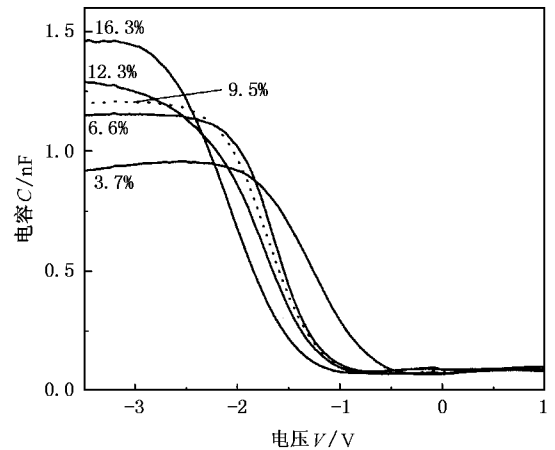


图 1 不同 Y 含量样品的高频  $C\text{-}V$  曲线

### 3.2. 介电常数与 Y 含量的关系

图 2 给出了 Y 含量对薄膜介电常数的影响. 介电常数是通过图 1 中高频  $C\text{-}V$  曲线的积累区电容结合 HRSEM 断面测得的薄膜厚度计算得到的. 从图 2 可以看出,我们制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的介电常数约为 8.14, 随 Y 含量的增大,薄膜的介电常数也相应增大. 当 Y 掺杂量增大到 16.3% 时,介电常数增至约 11.81, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相比,介电常数增大了约 45.1%. 我们认为:掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介电常数的增大首先是因为 Y 与 O 有较大的电负性差造成的. 从表 1 可知, Si—O 键的电负性差值为 1.5, 而 Al—O 键的电负性差值为 1.8, 但是 Y—O 键的电负性差值却高达 2.28. Y 的掺入,增大了材料中 M—O 键的强度,从而增强了离子极化的贡献<sup>[6]</sup>. Haverly<sup>[6]</sup>指出:离子键的强度随 M—O 组成元素的电负性差的增大而增大,从而增强了局域偶极子并提高了整个材料的介电常数. 我们知道,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的介电常数约为 9,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的介电常数约为 20, 如果把 Y 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  看作是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的混合材料,而不改变两者原有的结

构和 O 原子配位, 则介电常数的取值应在 9—20 之间, 且有图 2 中的虚线关系. 该条虚线为一些研究者提出的计算多元材料的介电常数的预测曲线, 是起点为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数、终点为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数的正比例曲线. 本文的实测数值均大于理论曲线, 但与 Lucovsky 等<sup>[7]</sup>在硅酸铪和硅酸锆上得出的介电常数和掺杂量的关系曲线是相似的. 因此我们认为 Y 的加入, 一方面增大了薄膜中 M—O 键的强度, 另一方面可能使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中键的结构和原子配位发生了改变.

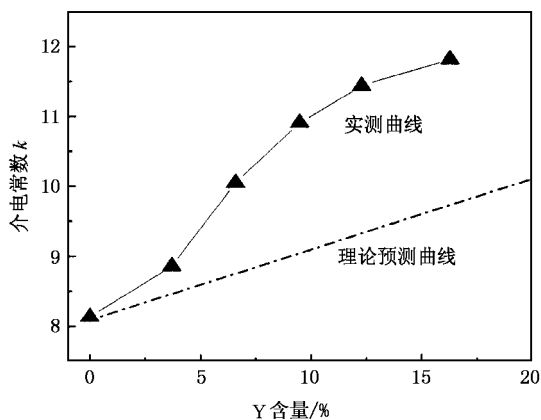


图 2 介电常数与 Y 含量的关系

表 1 样品中所涉及元素的电负性<sup>[6]</sup>

元素	Si	O	Al	Y
电负性	2	3.5	1.7	1.22

Cho<sup>[8]</sup>指出: 对于四面体配位和六面体配位, Si

原子的电子云位移极化的贡献均为  $\epsilon_{\infty} = 2.4-3.3$ , 但是, 相对于四面体配位的离子位移极化对介电常数的贡献  $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty} = 2$ , 六面体配位的局域原子结构却导致了一个大得多的离子位移极化贡献  $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty} = 7$ . 这个区别表明了, 在硅酸盐中金属原子的局域原子结构对于决定其介电常数大小的重要性. 很多实验事实表明, 有低含量 Hf(或 Zr) 的硅酸盐的介电常数都比按 SiO<sub>2</sub> 和 HfO<sub>2</sub>(或 ZrO<sub>2</sub>) 依线性关系得到的介电常数要大. 这可能是掺杂的金属原子稳定了 SiO<sub>2</sub> 中高的 O 配位结构, 从而提高了离子位移极化对介电常数的贡献<sup>[8]</sup>. 本文的实验结果(图 2)和其他研究人员在硅酸盐上得到的结果是相似的. 我们知道, 非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结构和  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相似, 其中 25% 的 Al 原子处在四面体位, 75% 的 Al 原子处在八面体位, 其 O 原子配位分别为 4 和 6. 而 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为立方体结构, 其 O 原子配位为 8(如图 3 所示). 因此, 我们认为 Y 的掺入, 使总的 O 原子配位得到提高而大于非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平均 O 原子配位 5.5. 根据 Cho 的理论, O 原子配位提高, 使离子极化对介电常数的贡献增加, 从而使介电常数得到了提高.

### 3.3. 薄膜的电学性质

图 4(a) 给出了 Y 掺杂量为 16.3% 的薄膜样品 MOS 结构在 1 MHz 下的 C-V 曲线. 我们知道, SiO<sub>2</sub> 层电容密度可表示为

$$c = (\epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2}) / t.$$

因此可得

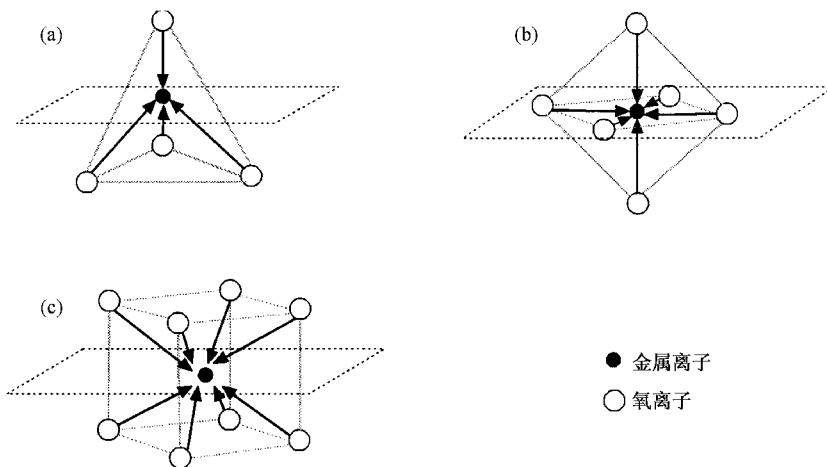


图 3 原子结构示意图 (a)四面体 (b)八面体 (c)立方结构

$$t_{\text{eq}} = (\epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2}) c_{\text{accu}} = 5.16 \text{ nm}.$$

图 4(a) 中的曲线体现出较为典型的  $C-V$  特性, 但曲线具有较大的平带电压,  $-1.893 \text{ V}$  (正向) 和  $-1.994 \text{ V}$  (反向), 因此可知薄膜中有较多的正电荷.

$$\begin{aligned} V_{\text{FB}} &= V_{\text{ms}} - Q_f / c_{\text{accu}}, \\ V_{\text{ms}} &= \phi_m - \phi_s \\ &= \phi_m - (\chi_s + E_g + q\phi_f) / q \\ &= -0.81 \text{ V}, \end{aligned}$$

其中,  $V_{\text{ms}}$  为金-半功函数差,  $c_{\text{accu}}$  为积累区电容密度,  $Q_f$  为固定正电荷密度. 从  $C-V$  曲线可得积累电容为  $3.36 \text{ nF}$ , 以正向平带电压  $-1.893 \text{ V}$  计算可得其氧化层固定正电荷密度  $Q_f/q$  为  $+4.53 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . 同时, 图 4(a) 中电压正向扫描 (虚线) 和反向扫描 (实线) 的延迟表明薄膜中有一定量的可动正电荷或界面态, 以后改进工艺有望使它们减小.

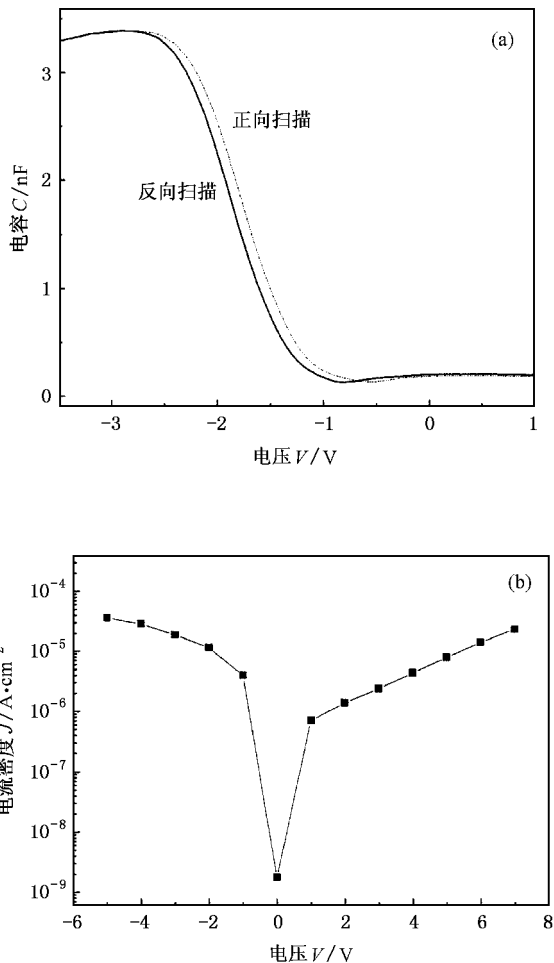


图 4 样品 MOS 结构的电学特性 (a)  $C-V$  曲线 (b)  $J-V$  曲线. 电极面积  $S = 0.5024 \text{ mm}^2$

图 4(b) 中样品 MOS 结构的  $J-V$  曲线表现出不对称的电流特征, 在负偏压  $4 \text{ V}$  下漏电流密度为  $2.9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , 在正偏压  $4 \text{ V}$  情形下漏电流密度更小, 为  $4.4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 这么小的漏电流是由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介质膜的高绝缘性所决定的. 考虑到所制备薄膜的介电常数可以达到  $11.81$ , 对于  $t_{\text{eq}} = 1 \text{ nm}$  的应用, 薄膜的实际厚度可以为  $3.03 \text{ nm}$ , 因此很大程度上可以减小由直接隧穿所导致大的漏电流.

图 5 是图 4 中样品的  $k-f$  曲线和  $\tan\delta-f$  曲线. 从图 5 可以看出, 薄膜的介电常数随频率的增加而不断减小, 介电常数体现出一定的对频率的依赖性, 但是当频率介于  $0.6-1.1 \text{ MHz}$  之间时介电常数相对保持稳定, 在  $f = 1 \text{ MHz}$  时其介电常数为  $11.81$ . 这是因为电介质的极化有电子云位移极化、离子位移极化、偶极子取向极化等多种形式, 对于非晶固体等材料还会有其他更为复杂的微观极化机构<sup>[9]</sup>. 电子位移极化和离子位移极化对所加电场的反应很快, 电子位移极化的完成时间为  $10^{-14}-10^{-15} \text{ s}$ , 离子位移极化完成的时间为  $10^{-12}-10^{-13} \text{ s}$ . 而偶极子取向极化、热离子松弛极化等极化方式的完成时间较慢, 在  $10^{-2}-10^{-10} \text{ s}$  之间. 从图 5 可见, 当频率在  $1 \text{ kHz}-1.5 \text{ MHz}$  间变化时, 介电常数在  $22.8-11.8$  之间变化. 我们认为, 所研究的薄膜的极化机制中应该是电子云位移极化和离子位移极化起了主要作用. 另外, 从薄膜的  $\tan\delta-f$  曲线可以看出, 我们所制备的介质薄膜具有较低的介电损耗, 在  $1 \text{ MHz}$  下  $\tan\delta$  值仅为  $4.07 \times 10^{-11}$ .

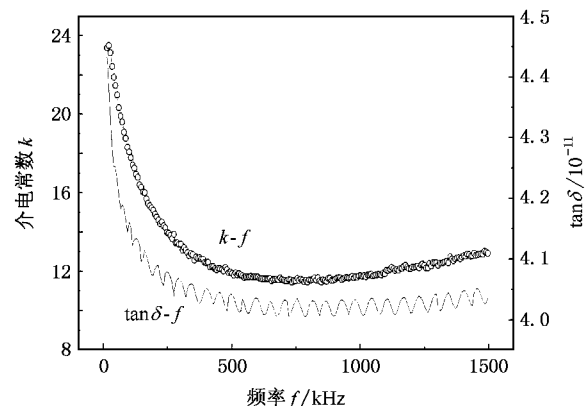


图 5 薄膜 MOS 结构的  $k-f$  和  $\tan\delta-f$  曲线

### 3.4. 薄膜的形貌特征

对于栅介质应用, 薄膜的平整度是一个重要的

质量指标. 在高电场情况下, 电介质薄膜/硅衬底界面处的粗糙度对场效应管沟道中的载流子产生严重的散射, 从而降低载流子迁移率, 同时, 较大的粗糙度起伏也增加了电介质薄膜/硅界面处悬挂键的数量, 增大了界面态密度, 从而对电学特性产生不良影响. 栅极/电介质薄膜界面处的不平整会对电极稳定性产生影响, 也会通过远程库仑作用影响到载流子迁移率. 另外, 整个薄膜由于粗糙度的影响, 厚度变得很不均匀, 由此造成薄膜中电场分布的巨大波动, 这对器件工作的稳定性是个严重的影响因素. 特别是当介质层达到纳米量级的情况下, 粗糙度对各方面的影响就更不可忽视. 图 6 是我们样品的 HRSEM 断面图, 可见 15.6 nm 厚的介质薄膜与硅衬底的接触面比较平坦. 图 7 是 18.3 nm 厚样品的 AFM 形貌像, 也显示出薄膜的表面比较平整. 统计表明, 5000 nm  $\times$  5000 nm 范围内薄膜的表面粗糙度(均方根值)

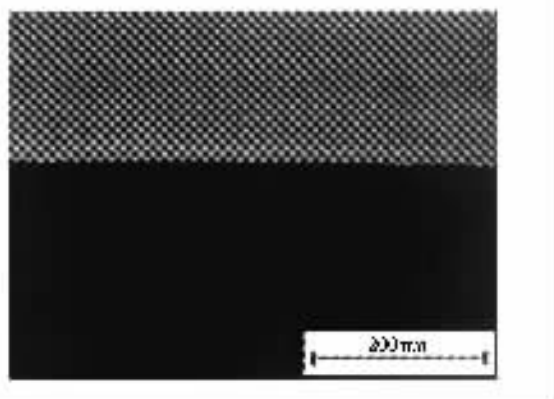


图 6 样品的 HRSEM 断面

小于 0.256 nm. 因此, 我们所制备的薄膜能够满足器件要求.

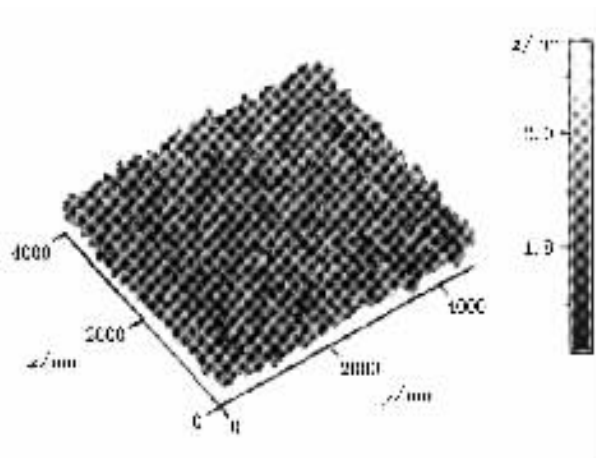


图 7 18.3 nm 厚样品的 AFM 像

## 4. 结 论

利用射频反应共溅射的方法制备了 Y 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  电介质薄膜. 对薄膜的电学特性测试及分析表明, Y 的掺入使得薄膜的介电常数  $k$  有了较大的提高, 并体现出了较优异的电学特性. 分析认为: 与 O 具有较大电负性差的 Y 离子的加入, 增大了材料中的 M—O 的强度; 另外, Y 的加入使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结构和原子配位发生了改变, 从而提高了离子极化对薄膜介电常数的贡献. HRSEM 和 AFM 图像显示, 所制备的薄膜表面比较平整, 能够满足集成电路工艺的要求.

- [1] Yan Z J, Wang Y Y, Xu R *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2771 (in Chinese)[ 阎志军、王印月、徐 闰等 2004 物理学报 **53** 2771 ]
- [2] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5243
- [3] Manchanda L, Morris M D, Green M L *et al* 2001 *Microelectron. Eng.* **59** 351
- [4] Haverty M, Kawamoto A, Cho K *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2669

- [5] Jung R, Lee J C, So Y W *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5226
- [6] Haverty M 2001 *M. D. Thesis* (California: Stanford University) p14
- [7] Lucovsky G, Rayner G B Jr 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2912
- [8] Cho K 2002 *Comput. Mater. Sci.* **23** 43
- [9] Fang J X, Yin Z W 1998 *Dielectric Physics* (Beijing: Science Press) p34 (in Chinese)[ 方俊鑫、殷之文 1998 电介质物理学 (北京: 科学出版社) 第 34 页 ]

# Fabrication and properties of the Y-doped $\text{Al}_2\text{O}_3$ high- $k$ gate dielectric films<sup>\*</sup>

Guo De-Feng<sup>1)2)</sup> Geng Wei-Gang<sup>1)</sup> Lan Wei<sup>1)</sup> Huang Chun-Ming<sup>1)</sup> Wang Yin-Yue<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

<sup>2)</sup> *Department of Physics, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*

(Received 4 February 2005; revised manuscript received 5 July 2005)

## Abstract

Y-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dielectric films have been fabricated by reactive radio frequency co-sputtering method. Grazing angle incidence x-ray diffraction results show that the as-deposited and annealed films are amorphous. High resolution scanning electron microscope and atomic force microscope have been applied to observe the cross-section and the surface morphology of the thin films. The electric  $C-V$  and  $I-V$  characteristics were measured at high and variable frequency, respectively. It was found that the dielectric constant  $k$  of the films increases remarkably (from 8.14 to 11.8) with increasing Y-doping concentration. The Y—O bond is stronger than Al—O due to the obvious difference in electro-negativity between the two bond members, which enhanced the ionic polarization in the thin films leading to an increase of the dielectric constant. It was supposed that the presence of Y ions changed the structure and atomic coordination of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The films were very smooth which meets the requirements of the device.

**Keywords** : high- $k$  gate dielectric, doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reactive radio frequency sputtering

**PACC** : 7700, 7755, 7280G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272027).

<sup>†</sup> Corresponding author.